

УДК 539.23.234: 621.793

Повреждение поверхности кремния при ионно-ассистированном осаждении Ti и Co покрытий

© 2008 И.С.Ташлыков, О.М.Михалкович

Белорусский государственный педагогический университет им.М.Танка, Минск, Беларусь
E-mail: phyzbober@tut.by
Поступила в редакцию 29 мая 2008 г.

Методом POP/каналирования изучены структурные повреждения поверхности (100)Si при ионно-ассистированном осаждении покрытий на основе Ti и Co. В составе покрытия кроме основного металла обнаружены H, C, O и Si. Появление Si объясняется диффузией индуцированных облучением междоузельных атомов Si. Исследовано влияние энергии и дозы облучения ионами Xe⁺ на диффузионные процессы в кремнии.

By means of RBS/channeling method, (100)Si surface damage under IBAD of Ti and Co coatings has been studied as well as the coatings elemental composition. Hydrogen, carbon, oxygen, and silicon were detected in the coating compositions. H, C, and C atoms appearance is connected with the effect of residual gas atmosphere in vacuum chamber, while Si appears as a result of radiation-induced interstitial Si atoms diffusion. Effects of energy and flux of preliminary Xe⁺ ion irradiation on diffusion processes in Si have been investigated.

Введение

Метод ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП, Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) широко применяется для модифицирования поверхности [1-3], при этом свойства модифицированной поверхности во многом определяются элементным и фазовым составом покрытия, его структурой, адгезией к подложке, топографией и др. [4-6], что делает необходимым проведение диагностики системы покрытие/подложка. В данной работе исследован композиционный состав и повреждение структуры подложки из кремния в процессе ионно-ассистированного нанесения металлических покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС).

Методика эксперимента

Для осаждения металлических Ti и Co покрытий на кремний методом ИАНП использовали резо-

нансный источник вакуумной дуговой плазмы (вакуум 10⁻²Па) [7]. Такой метод нанесения покрытий позволяет совместить процесс физического напыления нейтральной фракции металла с облучением формирующегося покрытия ионами ионизированной фракции того же металла при ускоряющем напряжении 7 кВ.

В качестве подложки использовали пластины (100)Si. Отношение плотности потоков ионизированной и нейтральной фракций осаждаемого материала составляло 0,2-0,4, скорость осаждения покрытий — 0,3-0,4 нм/мин.

Элементный послойный анализ системы пленка/кремний проводили методом резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов He⁺ с E₀=2,0 МэВ с компьютерным моделированием экспериментальных спектров по программе RUMP [8]. При процессе ИАНП в результате перемешивания атомов подложки и осаждаемого металла в каскадах атомных столкновений, создаваемых ассистирующими ионами при торможении в области межфазной

границы, граница раздела покрытие/подложка сильно размывается, поэтому для построения профилей распределения компонентов по глубине использовалось положение исходной поверхности подложки, которое определялось в специальных экспериментах по внедрению в Si пластины маркера при имплантации ионов Xe с энергией 10, 20, или 40 кэВ дозами от $1 \cdot 10^{14}$ до $2,7 \cdot 10^{15}$ см^{-2} . Пространственное распределение радиационных дефектов, генерируемых в системе покрытие/подложка ионами Ti^+ , Co^+ и Xe^+ , изучали методом POP в сочетании с каналированием (POP/К) ионов He^+ с энергией 2 МэВ при геометрии рассеяния $\theta_1=0^\circ$, $\theta_2=12^\circ$, $\theta=168^\circ$, где θ_1 , θ_2 и θ — углы влета, вылета и рассеяния соответственно, по методике [9]. Разрешение детектора составляло 25 кэВ. Доза облучения ионами Xe^+ уточнялась непосредственно из экспериментов путем измерения слоевой концентрации имплантированного Xe. Величина среднего проективного пробега элементов в матрице рассчитывалась по программе TRIM-89 [10].

Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры POP ионов гелия от исходного Si и кремния с нанесенным покрытием на основе кобальта показаны на рис.1. В исходном Si энергетический спектр рассеянных ионов гелия имеет характерную ступеньку в области 226 канала по шкале многоканального анализатора. Как видно, поверхность кремния чистая, на ней отсутствуют примеси углерода и кислорода (или их количество ниже предела чувствительности метода). На спектре POP ионов гелия от структуры покрытие/подложка наблюдается сдвиг сигнала Si в область меньших номеров (220-225 каналы), свидетельствующий о том, что на поверхности кремния образуется тонкое покрытие. Сигнал в области 295-305 каналов также подтверждает наличие кобальта в осажденном на кремний покрытии, а сигнал в области 345 канала свидетельствует о наличии небольшого количества Xe, имплантированного в кремний в качестве маркера. Увеличение сигнала выхода на спектрах POP в области 100 и 150 каналов в образцах с покрытием свидетельствует о наличии в нем атомов углерода и кислорода, появление которых связано, по-видимому, с остаточной атмосферой в вакуумной камере. Содержащийся в этой атмосфере углерод и кислород осаждаются на поверхность тонкой пленки в процессе формирования покрытия.

Анализ спектров на рис.1 показывает, что в области 222-224 каналов формируется ступенька, свидетельствующая о присутствии в составе покрытия

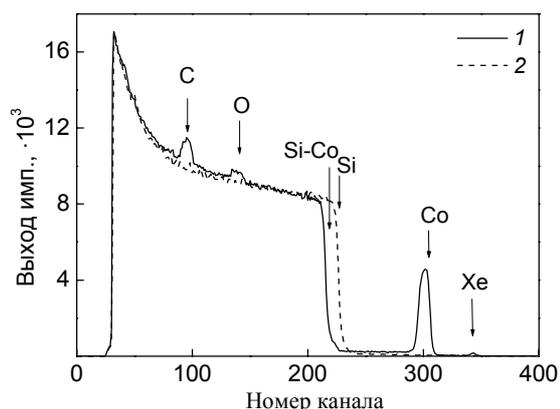


Рис.1. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия с $E_0=2,0$ МэВ: 1 — от исходного Si; 2 — от Si с Co покрытием, нанесенным методом ИАНП.

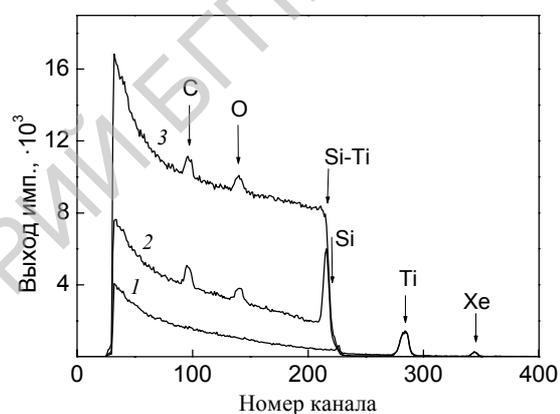


Рис.2. Осевые спектры POP/К от исходного (100)Si (1) и от структуры Co/Si, сформированной методом ИАНПУС (2). 3 — Случайный спектр от модифицированного кремния, предварительно имплантированного ионами Xe^+ с $E=10$ кэВ дозой $3 \cdot 10^{14}$ см^{-2} .

атомов Si, которые в результате встречной диффузии в условиях ионной бомбардировки выходят на поверхность растущей пленки.

На рис.2 представлены энергетические (100) осевые спектры POP от исходного кристалла Si, от Si с осажденным методом ИАНПУС Ti покрытием. Там же показан случайный спектр этого же кристалла, предварительно имплантированного ионами Xe, необходимый для расчета повреждений структуры кремния. Выход обратного рассеяния при каналировании ионов в кристалле с дефектами (рис.2, кривая 2) увеличивается по сравнению с выходом в исходном неповрежденном кристалле (рис.2, кривая 1) вследствие прямого рассеяния частиц и их деканалирования в результате рассеяния на дефектах, что указывает на повреждение структуры Si в процессе формирования покрытия на его поверхности.

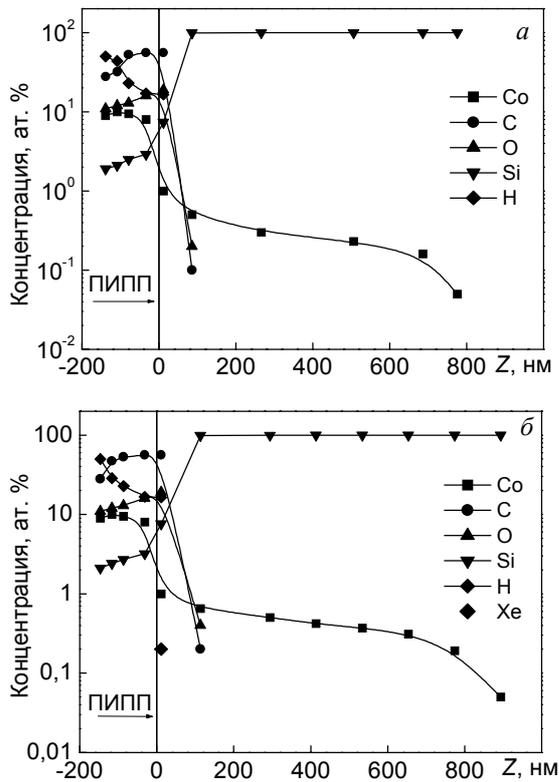


Рис.3. Распределение элементов по глубине в структурах Co/Si, сформированных: *a* — методом ИАНПУС; *б* — методом ИАНПУС на кремнии с созданными предварительной ионной имплантацией (10 кэВ , $3 \cdot 10^{14} \text{ Xe/см}^2$) маркерами Хе.

На рис.3 показаны профили распределения по глубине компонентов при нанесении пленки Co на Si подложку без предварительного введенного ксенонного маркера и с ним. Концентрация Co снижается от 9-10 ат. % на поверхности до 1 ат. % в области межфазной границы пленка/подложка. Атомы Co обнаруживаются в Si на глубине $\sim 780 \text{ нм}$ с концентрацией $\sim 0,05 \text{ ат. \%}$, что свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии в процессе роста покрытия в условиях облучения асистирующими ионами. Водород распределен в покрытии неравномерно, его концентрация падает от 50,1 ат. % на поверхности пленки до 16,6 ат. % в области положения исходной поверхности подложки. В кремнии водород не обнаружен.

Кислород распределен в покрытии также неравномерно, его концентрация возрастает с 11 ат. % на поверхности покрытия до 19 ат. % вблизи положения исходной поверхности подложки. В Si на глубине $< 100 \text{ нм}$ его концентрация снижается в несколько раз до десятых долей ат. %. Качественно

такой же характер имеет и профиль распределения углерода, однако его концентрация в $\sim 2,5$ раза выше. Количество углерода в подложке в два раза ниже, чем кислорода на сопоставимой глубине, глубина проникновения O и C в подложку составляет $\sim 90 \text{ нм}$. Появление в покрытиях O, C, и H связано, вероятно, с их осаждением из остаточного вакуума рабочей камеры, откачиваемой диффузионным паромасляным насосом.

Хотя методом POP невозможно прямо определить присутствие водорода в покрытии, однако полученные в результате компьютерного моделирования спектров POP данные подтверждаются независимыми экспериментами с использованием резонансной ядерной реакции $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha)^{12}\text{C}$ [11].

Характерной особенностью покрытий, полученных методом ИАНПУС, является обнаруженная ранее встречная диффузия атомов Si через Ti покрытие на его поверхность [12]. При этом концентрация Si не падает по экспоненциальному закону, как можно было бы ожидать, если бы движущей силой процесса было атомное перемешивание в каскадах смещений, а остается практически постоянной по всей толщине покрытия, достигая 2-3 ат. %. Возможно, что такое поведение атомов подложки связано с особенностями структуры покрытия, в которой присутствуют низкоразмерные включения металла. Известно [13], что диффузная подвижность атомов в поликристаллических материалах, в которых велика доля межзеренных границ, на несколько порядков выше, чем в монокристаллах.

Анализ результатов, представленных на рис.3, показывает, что если в систему покрытие/подложка предварительно вводился маркер ксенона, то атомы углерода и кислорода на $\sim 30 \text{ нм}$ глубже проникают в подложку Si. Атомы Co проникают в кремниевую подложку на глубину, во много раз превышающую рассчитанный по программе TRIM проективный пробег [10] и в разы — глубину проникновения атомов O и C в Si. В пластине Si с предварительно имплантированными ионами Хе⁺ глубина проникновения атомов Co увеличивается еще на $\sim 120 \text{ нм}$, при этом концентрация атомов Co на сопоставимой глубине возрастает в $\sim 1,5$ раза. Такой эффект можно объяснить радиационно-усиленной диффузией осаждаемых атомов металла по дефектам, создаваемым в кремнии ионами ксенона. Значительное увеличение глубины проникновения Co в Si при введении маркера (Хе) позволяет предположить, что радиационно-стимулированная диффузия протекает по междоузельному механизму. Кроме того, при предварительной имплантации ионов Хе в качестве маркера в

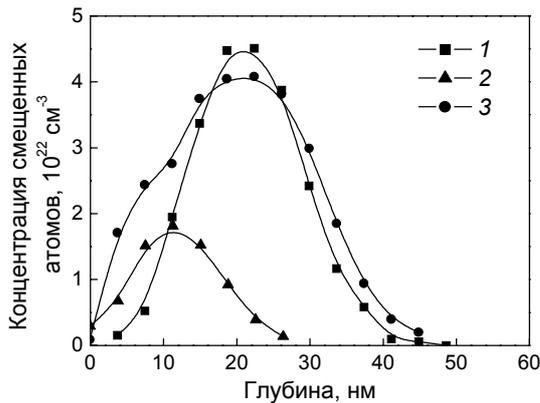


Рис.4. Распределение дефектов по глубине в кремнии после: 1 — имплантации ионов Xe^+ (40 кэВ, $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); 2 — осаждения Co покрытия методом ИАНПУС; 3 — осаждение Co покрытия методом ИАНП на кремний с предварительно имплантированным Xe.

Si наблюдается незначительное увеличение концентрации атомов Si в покрытии, что также может свидетельствовать о роли дефектов в усилении процессов встречной диффузии.

Диффузия атомов Co на большую глубину способствует диффузии кислорода и углерода, что также можно объяснить образованием дефектов в кремниевой подложке при введении ксенонового маркера. При этом концентрация кислорода и углерода на сопоставимой глубине в кремнии с введенным маркером выше, чем в образцах с покрытием, не облученных ионами Xe (рис.3).

По-видимому, физические процессы формирования Co покрытия на Si подложке качественно сопоставимы с процессами, протекающими при нанесении Ti покрытий.

На рис.4 представлены профили распределения по глубине радиационных дефектов в кремнии (междоузельные атомы Si). Глубина максимальной концентрации дефектов, производимых при имплантации Xe^+ , сравнима с глубиной проникновения в кремний ионов Xe^+ , рассчитанной по программе TRIM. Так, для ионов Xe^+ с энергией 40 кэВ средний проективный пробег и страгглинг составляют 27,1 и 7,1 нм соответственно.

Характер повреждения структуры кремния — отсутствие “полочки” на профиле дефектов, генерируемых ионами Co^+ (рис.4, кривая 2), — свидетельствует, что междоузельные атомы Si из объема подложки диффундируют в покрытие.

Максимальная концентрация смещенных из узлов решетки атомов Si, полученная при имплантации ионов Xe^+ , уменьшается при последующем ионно-ассистированном нанесении Ti и Co покрытий

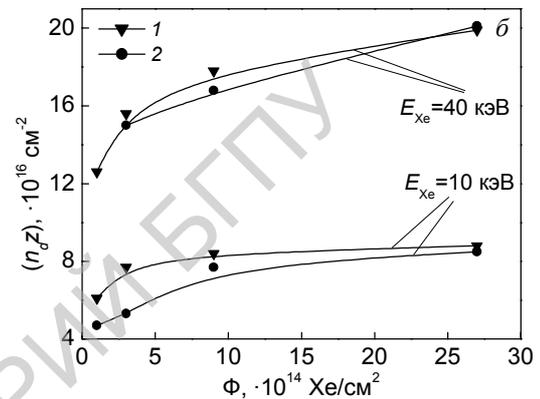
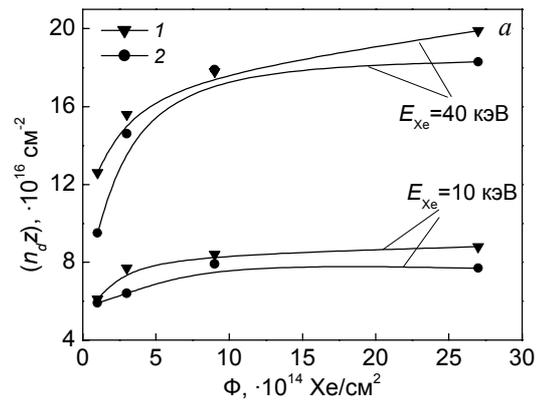


Рис.5. Дозовая зависимость слоевой концентрации междоузельных атомов кремния: 1 — с маркером Xe в (100)Si; 2 — с маркером Xe в (100) Si с последующим нанесением покрытия на основе Ti (а) и Co (б).

в условиях самооблучения, что объясняется активацией процессов миграции, способствующих, с одной стороны, переносу атомов Si в покрытие, а с другой стороны — миграции атомов компонентов покрытия в кремниевую подложку. Возможность влияния дефектов на диффузионные процессы при ионно-ассистированном осаждении покрытий рассмотрена в [14].

О характере радиационного повреждения кремния при облучении ионами Xe^+ , Ti^+ и Co^+ свидетельствуют данные о зависимости слоевой концентрации дефектов в подложке от дозы ионов маркера (Xe^+) с энергией 10 и 40 кэВ при ионно-ассистированном нанесении покрытий на основе Ti и Co при ускоряющем напряжении 7 кВ (рис.5). Из рис.5 видно, что при облучении ионами Xe^+ происходит насыщение кремния радиационными дефектами. Однако при последующем облучении ионами Ti^+ и Co^+ слоевая концентрация дефектов, созданных в кремнии во время имплантации ионами Xe^+ с энергией 10 и 40 кэВ, уменьшается. Этот эффект более выражен в системе Ti/Si. По-видимому, под

действием собственных ионов, ассистирующих нанесение покрытий, в результате радиационного усиления диффузионных процессов происходит частичное восстановление концентрации радиационных повреждений кремния (рис.4).

Выводы

Методом POP/каналирования и компьютерного моделирования спектров по программе RUMP установлено, что при облучении Si ионами Xe^+ концентрация смещенных из узлов кристаллической решетки радиационно-индуцированных междоузельных атомов увеличивается с увеличением дозы имплантированных атомов, играющих роль маркера. Максимальная концентрация междоузельных атомов Si, образующихся при имплантации ионов Xe^+ , уменьшается в процессе ионно-ассистированного осаждения Ti и Co покрытий, что приводит к снижению слоевой концентрации радиационных дефектов.

Наблюдаемые эффекты объясняются радиационным усилением диффузии в процессе облучения системы покрытие/подложка ассистирующими ионами, приводящей к взаимной миграции атомов компонентов покрытия в Si подложку и атомов Si из подложки в покрытие. Установлено, что процессе ионно-ассистированного нанесения тонких пленок Ti и Co на Si подложку в составе покрытия обнаруживаются атомы углерода, кислорода, водорода и кремния.

Работа выполнялась при частичном финансировании Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований, грант Ф06-300.

Литература

- Gotoh Y., Amioka T., et al. Ion beam assisted deposition of tantalum nitride thin films for vacuum microelectronic devices. Surf.Coat.Technol., 2002, v.158-159, p.729-731.
- Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G. Elastomer surface modification by means of SIAD of metal-based layers. Surf.Coat.Technol., 2002, v.158-159, p.498-502.
- Тулъев В.В., Поплавский В.В., Ташлыков И.С. Коррозионно-электрохимические свойства покрытий, полученных на сталях ионно-ассистированным осаждением Ti и Ti+Si в условиях саморадиации. Тр. 4 междунар. конф. по Взаимодействию излучений с твердым телом. 3-5 окт. 2001, Минск, т.1, с.312-314.
- Colligon J. Energetic condensation: Processes, properties, and products. J.Vac.Sci.Technol., 1995, v.13, p.1649-1657.
- Wolf. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. Surf.Coat.Technol., 1990, v.43/44, p.920-935.
- Ostrovskaya L. Yu., Dementiev A.P., et al. Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces. Diamond Relat.Mater., 2005, v.14, p.486-490.
- Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ №2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Опубл. 1999, Офиц. бюл. гос. пат. ведом. РБ, №1.
- Doolittle L.R. Algorithms for rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. Nucl.Instrum. Meth.Phys.Res., 1985, v.B9, p.227-231.
- Bugh E. Defect studies in crystals by means of channeling. Canad.J.Phys., 1968, v.46, p.653-659.
- Zigler J.F., Biersak J.P., Littmark U. The stopping range of ions in solids. Oxford, Pergamon Press, 1985, v.1, 321 p.
- Tashlykov I.S., Zukowski P.V., Baraishuk S.M., Mikhalkovich O.M. Analysis of the composition of Ti-based thin films deposited on silicon by means of self-ion assisted deposition. Rad.Eff.Def.Sol., 2007, v.162, No.9, p.637-641.
- Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. и др. Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti,Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний. ФХОМ, 2006, №1, с.54-58.
- Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000, 360 с
- Ташлыков И.С., Андреев М.А. Механизмы взаимного проникновения компонентов в композиции подложка-тонкая пленка, формируемой при ионно-ассистированном осаждении покрытия. ФХОМ, 2006, №3, с.29-32.